



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 274 609 A1

4(51) C 01 G 28/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 G / 318 786 2	(22)	09.08.88	(44)	27.12.89
(71)	VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Straße des Friedens 8, Freiberg 9200, DD				
(72)	Langbein, Diethart, Dipl.-Chem.; Wolf, Klaus; Marten, Hans, Dr.-Ing.; Saage, Eberhard, Dipl.-Ing., DD				
(54)	Verfahren zur Gewinnung von Arsentrioxid				

(55) arsenhaltige Materialien, Gewinnung, Arsentrioxid, hydrometallurgisches Verfahren, Laugung mit Flußsäure, Erhitzen der Lösung, Abkühlen der Lösung, As_2O_3 -Niederschlag, Reinigung durch Umfällen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Arsentrioxid. Das Verfahren beinhaltet die Gewinnung von As_2O_3 aus arsenhaltigen Rohstoffen sowie aus Zwischen-, Neben- oder Abprodukten der metallurgischen Gewinnung von Metallen, insbesondere solchen der Zinnengewinnung. Ziel ist es, ein Verfahren zu entwickeln, womit ein hohes Ausbringen von As_2O_3 mit hoher Selektivität und mit geringem apparativem und technologischem Aufwand erreicht wird und das zu einem reinen, verkaufsfähigen As_2O_3 -Produkt führt. Verfahrensgemäß wird der Arseninhalt des Vorlaufmaterials mittels Flußsäure (10–300 g HF/l) bei 10 bis 60°C in eine wäßrige Lösung überführt, die anschließend auf mindestens 90°C erhitzt und danach auf unter 60°C abgekühlt wird, wodurch As_2O_3 ausfällt. Das von der Lösung getrennte kristalline As_2O_3 hat eine Reinheit von mindestens 99%.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von Arsentrioxid auf naßchemischem Wege aus arsenhaltigen Rohstoffen, wie Zwischen-, Neben- oder Abprodukte der metallurgischen Gewinnung von Metallen, vorzugsweise aus solchen, die im Prozeß der Zinnengewinnung anfallen, dadurch gekennzeichnet, daß ein arsenoxidhaltiges Material mittels Flußsäure bei einer Temperatur von 10 bis 60°C gelaugt wird, daß die erhaltene arsenhaltige Lösung auf mindestens 90°C erhitzt und anschließend auf unter 60°C abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Flußsäure auf 10 bis 300 g HF/l eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die arsenhaltige Lösung auf eine Temperatur von 10 bis 30°C abgekühlt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß aus der abgekühlten Lösung Arsentrioxid durch Filtration abgetrennt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die abgekühlte, filtrierte, flußsäurehaltige Lösung im Kreislauf geführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Vorlaufmaterial enthaltenes Arsenpentoxid vor oder während der Laugung in Arsentrioxid überführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Waschlösungen, die bei der Naßgasreinigung von Abgasen, insbesondere bei der Zinnengewinnung, anfallen und die Flußsäure neben gelöstem Arsentrioxid enthalten, in genannter Weise erhitzt und abgekühlt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Arsentrioxid aus arsenhaltigen Rohstoffen sowie aus Zwischen-, Neben- oder Abprodukten der metallurgischen Gewinnung von Metallen, vorzugsweise aus solchen, die im Prozeß der Zinnengewinnung anfallen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Viele Erze enthalten Arsen als Begleitelement bzw. Verunreinigung. Man ist im allgemeinen bestrebt, das Arsen in einem möglichst frühen Stadium des metallurgischen Prozesses der Gewinnung der Metalle abzutrennen. Dabei werden arsenhaltige Stäube, Schlämme oder Lösungen als Zwischen-, Neben- oder Abprodukte erhalten. Stäube, die beim Rösten oder Schmelzen arsenhaltiger Erze oder Konzentrate in Gasreinigungsanlagen anfallen, enthalten oft bereits höhere Gehalte an Arsentrioxid und dienen deshalb im wesentlichen als Ausgangsmaterial für die industrielle Herstellung von reinem Arsentrioxid.

Es ist allgemein bekannt, die Gewinnung von Arsentrioxid aus arsenhaltigen festen Stoffen auf thermischem Wege durch Sublimation durchzuführen (Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, 1953, Bd. 3, S. 893 ff.).

Ein anderer bekannter Weg der Gewinnung von Arsentrioxid ist die Laugung As_2O_3 -haltiger Materialien mit Wasser und die Kristallisation von As_2O_3 aus derartigen Lösungen, wobei die hohe Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Arsentrioxid in Wasser genutzt wird (DE-PS 594 550).

Es ist auch bekannt, Arsen aus arsenhaltigen Produkten auf rein chemischem Wege abzutrennen. Es sind diesbezüglich Verfahren der sauren Laugung mit Schwefelsäure (DD-PS 80321) oder Salzsäure (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 17) oder der alkalischen Laugung mit Natronlauge oder Alkalisulfiden (Cvet. met., Moskva 38 [1965] 12 S. 44 ff.) bekannt.

Eine Gewinnung von Arsentrioxid aus derartigen sauren oder alkalischen Lösungen ist nur über mehrere weitere Verfahrensstufen realisierbar und wird deshalb aus ökonomischen Gründen im technischen Maßstab nicht durchgeführt. Diese Verfahren dienen prinzipiell nur dazu, störende Arsengehalte aus Wertprodukten lediglich weitgehend zu entfernen, um Arsen vorwiegend mit Kalkhydrat in eine schwerlösliche Verbindung zu überführen, die mit übrigen Abgängen aus der Neutralisation einer Deponie zugeführt werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Gewinnung von Arsentrioxid zu entwickeln, womit ein hohes Ausbringen an Arsen mit hoher Selektivität und mit geringem apparativem und technologischem Aufwand erreicht werden kann und die Deponiekosten verringert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein naßchemisches Verfahren zur Gewinnung von Arsentrioxid aus einem arsenoxidhaltigen, insbesondere metallurgischen Produkt zu entwickeln, das mit einer geringen Anzahl von Verfahrensschritten zu einem möglichst reinen Arsentrioxid führt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein arsen trioxidhaltiges Material mittels Flußsäure bei einer Temperatur von 10 bis 60°C gelaugt wird, daß die erhaltene, von Feststoffen befreite arsenhaltige Lösung auf mindestens 90°C erhitzt und anschließend auf unter 60°C abgekühlt wird. Die Konzentration von Flußsäure in der arsenhaltigen Lösung soll 10 bis 300 g HF/l betragen. Die von Feststoffen freie, heiße arsenhaltige Lösung wird vorzugsweise auf eine Temperatur von 10 bis 30°C abgekühlt.

Aus der abgekühlten Suspension wird Arsen trioxid zweckmäßigerweise durch Filtration abgetrennt. Die abgekühlte, filtrierte, flußsäurehaltige Lösung ist im Kreislauf wieder einsetzbar.

Arsen pentoxid, das im Vorlaufmaterial teilweise neben Arsen trioxid enthalten sein kann, wird vorzugsweise vor oder während der Laugung in bekannter Weise in Arsen trioxid überführt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Ein Flugstaub aus der thermischen Zinngewinnung, der 70% SnO_2 und 25% As_2O_3 (Rest SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) enthält, wurde bei 25°C mit einer flußsäurehaltigen wäßrigen Lösung gelaugt, wobei eine Lösung erzielt wurde, die 35 g HF und 85 g As_2O_3 je Liter enthielt. Diese durch Filtration vom Rückstand getrennte Lösung wurde 1 h im Rückfluß gekocht und anschließend auf 20°C abgekühlt. Während der Abkühlung kam es zur Ausscheidung von technisch reinem Arsen trioxid, das durch Filtration von der Lösung abgetrennt wurde. Das Filtrat enthielt noch 15 g As/l. Gewonnen wurden 5,5 kg As_2O_3 mit einem As_2O_3 -Gehalt von über 99%. Das arsen- und flußsäurehaltige Filtrat wurde zur Laugung der nächsten Charge zugeführt.

Beispiel 2:

100 l Waschlösung aus der Naßgasreinigung der Zinnverhüttung mit Gehalten von 60 g HF/l und 130 g As_2O_3 /l sowie 2 g H_2SO_4 /l wurden analog Beispiel 1 1 h gekocht und anschließend auf 20°C abgekühlt.

Die gewonnene Arsenikmenge betrug 110 kg. Die Restlösung, die noch 20 g As_2O_3 /l sowie die in der Ausgangslösung vorhandenen Säuren enthielt, wurde zur Naßgasreinigung zurückgeführt und durch die Gaswäsche erneut mit Arsen angereichert.

Beispiel 3:

Ein Neutralisationsschlamm der Zusammensetzung (in % Masse-Anteil) 30 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 17 CaF_2 , 16 Ca(OH)_2 , 32 As_2O_3 , 3 SiO_2 , 1 Fe_2O_3 , 1 Al_2O_3 wurde bei 25°C mit einer Lösung, die 70 g/l HF enthielt, gelaugt. Nach 2 Stunden wurde die Trübe filtriert. Im Filtrat waren 46 g HF/l und 88 g As_2O_3 /l enthalten. Aus dem Filtrat wurde analog Beispiel 1 reines Arsen trioxid ausgeschieden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, aus arsenhaltigen Produkten, insbesondere aus Zwischen-, Neben- und Abprodukten der metallurgischen Gewinnung von Nichteisenmetallen, vorzugsweise aus solchen der Zinngewinnung, eine Lösung mit hohen Arsengehalten zu erzielen, aus der auf einfache Weise reines Arsen trioxid erzeugt werden kann. Die eingetretenen Effekte sind um so überraschender, als der Chemismus der Lauge- oder der Fällreaktion nicht eindeutig erklärbar ist. Eine Raffination des erhaltenen Arsen trioxides kann im Gegensatz zu bekannten Verfahren infolge der hohen Reinheit des Produktes prinzipiell entfallen. Das Verfahren läßt sich in einfachen, überwiegend vorhandenen naßmetallurgischen Anlagen und Ausrüstungen durchführen. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet eine selektive Arsenabtrennung aus wertmetallhaltigen Produkten oder Abprodukten sowie eine vorteilhafte Anreicherung des Arsens in einem verkaufsfähigen Produkt bei gleichzeitiger Vermeidung kostenaufwendiger Deponien zu erreichen. Mit der Anwendung des Verfahrens werden nicht zuletzt die Bedingungen des Umweltschutzes und des Arbeitsschutzes verbessert.